

CLIPPEDIMAGE= JP357126175A

PAT-NO: JP357126175A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 57126175 A

TITLE: AMORPHOUS SILICON CARBIDE/AMORPHOUS SILICON HETERO
JUNCTION
OPTOELECTRIC ELEMENT

PUBN-DATE: August 5, 1982

INVENTOR- INFORMATION:

NAME

HAMAKAWA, YOSHIHIRO

OWADA, YOSHIHISA

ASSIGNEE- INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KANEYAFUCHI CHEM IND CO LTD	N/A

APPL-NO: JP56012313

APPL-DATE: January 29, 1981

INT-CL_(IPC): H01L031/04

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain high optoelectric conversion efficiency when a hetero junction optoelectric element is to be formed by a method wherein a thin film doped with amorphous silicon carbide is used at least for one side of the P type layer or the N type layer of a P-I-N junction.

CONSTITUTION: When the hetero junction optoelectric element is to be formed, the element having the form to be injected with light from the P type layer side is constituted of glass 19, a transparent electrode 20, a P type a-Si<SB>1-x</SB>C<SB>x</SB> layer 21, an I type a-Si layer 22, an N type a-Si layer 23, and an electrode 24 from the injecting side of light. When light is to be injected in the N type layer side, the element is constituted of a transparent electrode 29, an N type a-Si<SB>1-x</SB>C<SB>x</SB> layer 28, an I type a-Si layer 27, a P type a-Si layer 26, and an electrode substrate 25 from the light injecting side. In this constitution, the layer indicated with a general expression of a-Si<SB>1-x</SB>C<SB>x</SB> layer is the layer doped

with

amorphous silicon carbide, x is selected as $0.05 \leq x \leq 0.95$, and electric conductivity is made as

$10 \leq \sigma \leq 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Moreover silane, silane fluoride, hydrocarbon, hydrocarbon fluoride, etc., is used as the material, and is formed to have thickness of $30 \leq t \leq 300 \text{ \AA}$ by plasma decomposition, etc.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

⑪ 公開特許公報 (A)

昭57-126175

⑤Int. Cl.³
H 01 L 31/04識別記号
厅内整理番号
7021-5F

⑥公開 昭和57年(1982)8月5日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

④アモルファスシリコンカーバイト / アモルフ
アスシリコンヘテロ接合光電素子

②特 願 昭56-12313

②出 願 昭56(1981)1月29日

特許法第30条第1項適用 昭和56年1月24日
日刊工業新聞に発表

⑦発明者 浜川圭弘

川西市南花屋敷3-17-4

⑦発明者 太和田善久

神戸市北区大池見山台14-39

⑦出願人 鐘淵化学工業株式会社

大阪市北区中之島3丁目2番4
号

⑦代理人 弁理士 内田敏彦

明細書

1. 発明の名称

アモルファスシリコンカーバイト / アモルファス
シリコンヘテロ接合光電素子

2. 特許請求の範囲

1 シラン又はフッ化シランのグロー放電分解法で得られるアモルファスシリコン pin 結合光電素子において、 α 層又は β 層の少なくとも一方にシラン又はその誘導体、フッ化シラン又は誘導体から逃げられる少なくとも一種以上のガスと、ハイドロカーボン、フッ化ハイドロカーボン、アルキルシラン又はフッ化アルキルシラン又はその誘導体から逃げられる少なくとも一種以上のガスとの混合物をグロー放電分解して得られる一般式 $a - B_1 (1-x)^0 (x)$ で示されるアモルファスシリコンカーバイトを用いる事を特徴とするアモルファスシリコンカーバイト / アモルファスシリコンヘテロ接合光電素子。

2 前記の一般式 $a - B_1 (1-x)^0 (x)$ で示されるアモルファスシリコンカーバイトは、そのアトミ

ックフラクション x が約 0.05 から約 0.95 である事を特徴とする特許請求の範囲第1項記載のアモルファスシリコンカーバイト / アモルファスシリコンヘテロ接合光電素子。

3 前記アモルファスシリコンカーバイトは、室温における電気伝導率が約 10^0 ($\Omega \cdot \text{cm}$) $^{-1}$ 以上である事を特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載のアモルファスシリコンカーバイト / アモルファスシリコンヘテロ接合光電素子。

4 前記アモルファスシリコンカーバイトは、その厚みが約 30 \AA から約 300 \AA の p 型ドープ層である事を特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載のアモルファスシリコンカーバイト / アモルファスシリコンヘテロ接合光電素子。

5 前記アモルファスシリコンカーバイトは、室温における電気伝導率が約 10^{-7} ($\Omega \cdot \text{cm}$) $^{-1}$ 以上の n 型ドープ層である事を特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載のアモルファスシリコンカーバイト / アモルファスシリコンヘ

テロ接合光電素子。

6. 前記アモルファスシリコンカーバイトは、その厚みが約 30 \AA から 300 \AA の n 型ドープ層である事を特徴とする特許請求の範囲第 1 項、第 2 項又は第 5 項記載のアモルファスシリコンカーバイト / アモルファスシリコンヘテロ接合光電素子。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、アモルファスシリコンカーバイト / アモルファスシリコンヘテロ接合光電素子に関する。

シラン (SiH_4) のプラズマ分解法で得られるアモルファスシリコンは、W. E. Spear 等によつて、 PH_3 や B_2H_6 でドープする事により、その伝導度を大きく変える事ができる事が発見され (1976 年)、D. E. Carlson 等によつてアモルファスシリコンを用いた太陽電池が試作 (1976 年) されて以来注目を集め、アモルファスシリコン薄膜太陽電池の効率を改善する研究が活発に行なわれている。

これまでの研究により、アモルファスシリコン

本発明者は、pin 型光電変換の効率を改善する為に試験研究した結果、シラン又はその誘導体、フッ化シラン又はその誘導体から選ばれる少なくとも一種以上のガスと、ハイドロカーボン、フッ化ハイドロカーボン、アルキルシラン又はフッ化アルキルシラン又はその誘導体から選ばれる少なくとも一種以上のガスとの混合物をプラズマ分解して得られるアモルファスシリコンカーバイトのドープ薄膜を pin 接合光電素子の p 又は n 層の少くとも一方に用いる事により効率を大巾に改善できることを見い出したもので、太陽電池や光スイッチ等の光電素子として用いることができる。以下にその詳細を説明する。

本発明のアモルファスシリコンは、シラン (SiH_4) 又はその誘導体又はフッ化シラン又はその誘導体、又はこれらの混合物と、水素又は水素で希釈したアルゴン、ヘリウム等の不活性ガスとの混合ガスを、容量結合法又は誘導結合法による高周波グロー分解又は直流グロー放電分解することにより得られる。混合ガス中のシランの濃度は、通常 0.5

薄膜光電素子の構造としてはショットキーバリヤー型、pin 型、MIS 型、ヘテロ接合型があり、そのうち前三者が高効率太陽電池として有望視されている。すなわちショットキーバリヤー型で 5.5 % (D. E. カールソン他、1977 年)、MIS 型で 4.8 % (J. I. B. ウィルソン他、1978)、pin 型で 4.5 % (浜川圭弘 1978) の変換効率が達成されている。

pin ジャンクション型太陽電池の場合、p 型又は n 型アモルファスシリコンではキャリヤーの寿命が短かく、有効なキャリヤーにならず、また光の吸収係数が 1 層に比べて大きい事から p 層での光の吸収ロスが大きい点に問題があつた。

このような欠点を改良する為にインバーティド pin 型の光電素子が提案されている。すなわち n 型アモルファスシリコン側から光を照射する素子である。この素子は p 型に比べると光の吸収係数が比較的小さい為にやや有利と考えられる。しかしこの n 型アモルファスシリコンでも光の吸収ロスがある点では p 型と変りない。

~ 5.0 %、好ましくは 1 ~ 2.0 % である。

基板の温度は 200 ~ 300 °C が好ましく、透明電極 (ITO, SnO_2 等) を蒸着したガラスや高分子フィルム、金属等、太陽電池の構成に必要なあらゆる基板が含まれる。

太陽電池の基本構成は、図-1 の (a), (b) に代表例が示される。 (a) は p 側から光を照射するタイプで、例えばガラス - 透明電極 - p - i - n - Al の構成、(b) は n 側から光を照射するタイプで、例えばステンレス - p - i - n - 透明電極の構成である。その他、p 側と透明電極の間に薄い絶縁層をつけたり、薄い金属層をつけた構造でもよい。要は p - i - n 接合を基本とするものであればいかなる構成でもよい。

（注）この誘導体、又はフッ化シラン若しくは、シラン若しくはその誘導体、又はこれらとの混合物のグロー放電分解で得られる約 10^{-7} 秒以上のキャリヤー寿命で約 $10^{17} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ 以下の局在単位密度および $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}$ 以上の易動度をもつ真性アモルファスシリコン、（以下、1 型 a-Si という）を 1 層として、p 型と n 型ドープ半導体で接合し

たpin結合構造にするわけであるが、本発明ではp層又け π 層の少なくとも一方、すなわち光を照射する側にアモルファスシリコンカーバイトを用いる事を特徴とする。p層と π 層の両方に用いてよい。又アモルファスシリコンカーバイトを用いないドープ層は、上記1型a-B1をp型で用いる場合は周期率表Ⅵ族の元素でドープし、n型で用いる場合は周期率表V族の元素でドープすればよい。

本発明のアモルファスシリコンカーバイトは、シラン又はその誘導体、フッ化シラン又はその誘導体から選ばれる少なくとも一種以上のガスと、ハイドロカーボン、フッ化ハイドロカーボン、アルキルシラン又はフッ化アルキルシラン又はその誘導体から選ばれる少なくとも一種以上のガスとの混合物をプラズマ分解、好ましくはグロー放電分解して得られる。上記のシリコン化合物としてはシラン SiH_4 又は $\text{Si}_n\text{H}_{n+4}$ で示されるシラン誘導体、又は $\text{Si}_n\text{H}_{4-m}$ ($m=1 \sim 4$)で示される誘導体および $\text{Si}_n\text{F}_m\text{H}_{4+n+m}$ で示される誘導体で

シヨンエが約0.05から約0.95である事が好ましい。本発明ではa-B1_(1-x)C_(x)をドーピングしてn型又はp型として用いるが、n型ではリン等の周期率表V族の元素でドーピングする。具体的には、a-B1_(1-x)C_(x)を作る際にpH₃を、例えばシラン、メタンと共に混合してグロー放電分解して得られる。ドーピング濃度については、電極での電気伝導率が約 $10^{-7}(\text{D}\cdot\text{cm})^{-1}$ 以上、好ましくは $10^{-6}(\text{D}\cdot\text{cm})^{-1}$ 以上になるようコントロールすれば良い。通常はa-B1_(1-x)C_(x)中に約0.001 atom%から10 atom%好ましくは0.005 atom%から2.0 atom%が用いられる。

p型の場合にはボロン等の周期率表Ⅵ族の元素でドーピングする。具体的には、B₂H₆を、例えばシラン、メタンと共に混合してグロー放電分解して得られる。ドーピング濃度は電極での電気伝導率が約 $10^{-6}(\text{D}\cdot\text{cm})^{-1}$ 以上好ましくは $10^{-5}(\text{D}\cdot\text{cm})^{-1}$ 以上になるようコントロールすればよい。通常はa-B1_(1-x)C_(x)中に約0.001 atom%から10 atom%好ましくは0.005 atom%から2.0 atom%

代表されるシリコンの水素及び/又はフッ化物などがある。炭素化合物としてはフッ化メタン CF_4 、又は $\text{C}_n\text{F}_m\text{H}_{n+4-m}$ で示されるフロロハイドロカーボン誘導体、又はその不饱和誘導体がある。ハイドロカーボンとしては、飽和脂肪族ハイドロカーボン($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$)、不饱和脂肪族ハイドロカーボン(例えばエチレン、プロピレン等の一般式 C_nH_{2n})がある。又はアモルファスシリコンカーバイトを得るためのシリコン源としては、B1の水素及び/又はフッ素誘導体で蒸気圧のあるもの、また炭素源としては、Cの水素及び/又はフッ素誘導体で蒸気圧のあるものでありさえすればいかなるものでもよいのである。シリコンカーバイトの組成については、グロー放電分解して得られる膜の組成を用いB1原子数とC原子数の比a-B1_(1-x)C_(x)で示す。例えば、膜中のC原子とB1原子の割合が1:1の場合a-B1_(0.5)C_(0.5)と示す。膜中のC原子やB1原子の組成比はIMA、SIMS、オージエ、エスカ、等の電子分光によつて求められる事ができる。

本発明ではa-B1_(1-x)C_(x)のアトミックフラク

が用いられる。

本発明のa-B1_(1-x)C_(x)においても日又はアが重複を役割をしている。フッ化シラン、シランのグロー放電分解で得られるアモルファスシリコン中の日又はアと同様に、ダングリングボンドのターミネーターとして働く為と考えられる。日及び/又はアの濃度は基板温度等の製作条件で大きく変わるが、本発明では基板温度は200°C~350°Cが好ましく、この場合、3 atom%から約20 atom%が膜中に含まれる。

上述したa-B1_(1-x)C_(x)とa-B1のヘテロ結合光電子子について以下に具体的に説明すると、次の通りである。代表的な構造は透明電極/p型a-B1_(1-x)C_(x)/1型a-B1/n型a-B1/電極の構造で、透明電極側から光を照射する。透明電極はITOや SnO_2 特に SnO_2 が好ましく、ガラス基板にあらかじめ蒸着して用いたりp型a-B1_(1-x)C_(x)上に直接蒸着してもよい。

p型a-B1_(1-x)C_(x)膜の厚みは約30 Åから300 Å好ましくは50 Åから200 Å、1型a-B1層

の厚みは本発明の場合限界されないが約2500~10000Åが用いられる。n型a-Si層はオーミックコンタクトをとるための層で厚みは限界されないが約150Å~600Åが用いられる。又このn型a-Siの代わりに本発明のn型a-Si_(1-x)C_(x)を用いてもよい。

もう1つの代表的な構造は

透明電極/n型a-Si_(1-x)C_(x)/i型a-Si/p型a-Si/電極の構造で、透明電極側から光を照射する。n型a-Si_(1-x)C_(x)の厚みは約30Åから300Å好ましくは50Å~200Å、i型a-Si層の厚みは限界されないが約2500Å~10000Åが通常用いられる。p型a-Si層の厚みは限界されないが約150Å~600Åが用いられる。又このp型a-Siの代わりに本発明のp型a-Si_(1-x)C_(x)を用いてもよい。透明電極の素材及び蒸着法については前同様である。

次に実施例により本発明の効果について説明する。内径11cmの石英反応管を用い14.56MHzの高周波でグロー放電分解を行う。i型a-Siは、

シ100% (Si,C)の場合、変換効率(以下、 η といふ)4.6%であるのに対し本発明のa-Si_(1-x)C_(x)を用いると $x=0.05$ でも $\eta=5.4\%$ と増加し、 $x=0.2$ では $\eta=7.1\%$ にも改善される。 $x=0.4$ では $\eta=7.2\%$ にも達しシラン100%の時に比し極めて高い値が得られる。

x が0.5以上で効率は低下傾向を示すが、これはp型a-Si_(1-x)C_(x)の抵抗が大きくなる事によるフィルファクター(以下、PFと言ふ)の低下であり、短絡電流(以下J_{sc}といふ)はほとんど変りなく、本発明のa-Si_(1-x)C_(x)を用いる事によつて、p層での光吸収ロスの減少によるJ_{sc}の増加と開放電圧(以下、V_{oc}といふ)の増加により、効率の改良ができたものと考えられる。

これらの結果はSi_xとCH₄を用いても全く同様であつた。

(次頁へ続く)

水素で希釈したシランを2~10Torrでグロー放電分解して得られる。n型a-Siは水素で希釈したシランとフォスフィン(pH₃)(PH₃/SiH₄=0.5atom%)を同様にグロー放電分解して得られる。p型a-Si_(1-x)C_(x)は水素で希釈したシラン、メタン(OH₄)、ジボラン(B₂H₆) (B/(Si+C)=0.10atom%)を同様にグロー放電分解して得られる。ここでa-Si_(1-x)C_(x)は、グロー放電時のガス組成を変量してそのアトミックフラクション x が0.85~0.05になるようになら。

太陽電池の構成は、250/□のSiO₂薄膜のついたガラス基板のSiO₂面にp型a-Si_(1-x)C_(x)、i型a-Si、n型a-Siの順に堆積し最後に3.3mm²のアルミニウムを蒸着してAM-1(100mW/cm²)のソーラーシュミレーターで太陽電池特性を調べた。グロー放電時の基板温度は250°Cで行つた。又、i層は5000Å、n層は500Å、p型a-Si_(1-x)C_(x)層の厚みは135Åである。

p型a-Si_(1-x)C_(x)の組成による太陽電池特性を図-2に示す。この図から判るようシラ

次にa-Si_(0.6)C_(0.4)の組成でBのドープ量をB/(Si+C)で0.005atom%から2.0atom%と変えて太陽電池を作り同様の測定を行つた。(図-3)。又P型a-Si_(0.6)C_(0.4)の室温における電気伝導率のボロンドープ量依存性の変化は図-4に示されている。

ドープ量が少い時はPFとV_{oc}が低いがP型a-Siの時よりもはるかに良い効率(η)を示す。又ドープ量が0.5%以上になるとJ_{sc}が低下する。これはBを高濃度にドープすると光の吸収係数が増大する為である。以上の太陽電池特性とP型a-Si_(0.6)C_(0.4)膜の電気伝導率(図-4)を比較して判るボロンのドープ量はP型a-Si_(0.6)C_(0.4)の伝導度が10⁶(Ω·cm)⁻¹以上になるようドープするのが好ましい。

次にn型a-Si_(1-x)C_(x)を用いる実施例について説明する。ステンレス基板上にB₂H₆を1モルドープしたP型a-Siを200Å、その上にi型a-Siを5000ÅさらPB₃でドープしたn型a-Si_(1-x)C_(x)を100Åグロー放電分解して堆積させる。a-Siは

シラン SiH_4 を、 $a-Si_{(1-x)}O_{(x)}$ は SiH_4 と CH_4 を夫々用いてグロー放電分解した。さらに ITO を電子ビーム蒸着して同様に太陽電池特性を調べた。n型 $a-Si_{(1-x)}O_{(x)}$ の P のドープ量を $P/(Si+C) = 0.5$ atom% としてアトミックフラクション x を 0.05 から 0.85 まで変量した場合の太陽電池特性を図-5 に示す。x が 0.5 まではほぼ連続的に J_{sc} が増加し、 FF 、 V_{oc} も増加する。一方 FF は $x > 0.5$ で低下している為に x も低下するが $x = 0.5$ では変換効率は 7.3% にも改良されている。n型 $a-Si$ (図 5 中で $x = 0$) の場合 $\eta = 4.9\%$ であり $x = 0.05 \sim 0.95$ の間で著しい改良を示す。n型 $a-Si_{(0.0)}$ $C_{(0.0)}$ での P のドープ量を $P/(Si+C) = 0.005 \sim 2$ atom% まで変えた時の太陽電池特性を図-6 に示す。ドープ量の増加と共に J_{sc} 、 FF 、 V_{oc} が増加しているのが判かる。n型 $a-Si_{(0.0)}C_{(0.0)}$ の室温での電気伝導率のドープ量依存性 (図-4) から P のドープ量は電気伝導率が 10^3 ($\Omega \cdot cm$) $^{-1}$ 以上であるようにするのが好ましいと言える。

シランのグロー放電分解でメタン、エタン等の

ハイドロカーボンを混合してグロー放電分解してアモルフアスシリコンカーバイトの得られる事は既に知られている [例えば D. A. Anderson and W. E. Spear, Phil. Mag. 35, 1 (1977)]。

しかしながら、シランとメタンで得られる $a-Si_{1-x}C_x$ を真性領域に用いた太陽電池は、 D. E. Carlson らの実験によりメタンを含む場合、 2.27% の効率が、 1.0% のメタンを含むと 1.4% に低下し、さらに 3.0% のメタンを含む場合、 0.08% と極端に低下してしまう事が知られていた (例えば Topics in Applied Physics Vol 36, Amorphous Semiconductors p=311 (M. H. Brodsky, Spring-Verlag Berlin Heidelberg 刊 1979 年))。従つて、従来はメタン等のハイドロカーボンは不純物として好ましくないとされていた。

本発明者は、アモルフアスシリコンカーバイトを p 型又は n 型にドープし pin 接合光電素子の窓材料に利用して大巾な効率を改善したものであり、その効果は驚くべきものである。

4. 図面の簡単な説明

図-1 (a) は p 層側から光を屈折するタイプの光電素子を示す構造図であつて、図中 1 9 はガラス、 2 0 は透明電極、 2 1 は p 型 $a-Si_{(1-x)}C_{(x)}$ 、 2 2 は 1 型 $a-Si$ 、 2 3 は n 型半導体 (例えば n 型 $a-Si$)、 2 4 は電極である。図 (b) は n 層側から光を屈折するタイプを示す構造図で、 2 5 は電極基板、 2 6 は p 型 $a-Si$ 、 2 7 は 1 型 $a-Si$ 、 2 8 は n 型 $a-Si_{(1-x)}C_{(x)}$ 、 2 9 は透明電極である。図-2 は p 型 $a-Si_{(1-x)}C_{(x)}$ / 1-n a-Si ヘテロ接合光電素子において、 B のドープ量を $B/(Si+C) = 0.1$ atom% とした時の x の変化による太陽電池特性を示すグラフである。このグラフにおいて、 1 は短絡電流 J_{sc} (mA/cm 2)、 2 はフィルファクタ - FF 、 3 は開放電圧 V_{oc} (volts)、 4 は変換効率 η (%) である。図-3 は、 p 型 $a-Si_{(0.0)}O_{(0.0)}$ / 1-n a-Si ヘテロ接合光電素子において、 B のドープ量を $(Si+C)$ に対して 0.005 ~ 2.0 atom% と変化した時の太陽電池特性を示すグラフである。5 は J_{sc} 、 6 は FF 、 7 は V_{oc} 、 8 は η である。

図-4 は、 $a-Si_{(0.0)}C_{(0.0)}$ 膜において P 又は B のドープ量変化による室温での電気伝導率の変化を示すグラフである。9 はボロン (B) ドープ、 10 はリン (P) ドープの場合である。図-5 は、 n 型 $a-Si_{(1-x)}C_{(x)}$ / 1-p a-Si ヘテロ接合光電素子においてリン (P) のドープ量を $P/(Si+C) = 0.5$ atom% とした時の x による太陽電池特性の変化を示すグラフである。1 1 は J_{sc} 、 1 2 は FF 、 1 3 は V_{oc} 、 1 4 は η を示す。図-6 は、 n 型 $a-Si_{(0.0)}O_{(0.0)}$ / 1-p a-Si ヘテロ接合光電素子においてリン (P) のドープ量を $(Si+C)$ に対して 0.005 ~ 2.0 atom% 变化させた時の太陽電池特性を示すグラフである。1 5 は J_{sc} 、 1 6 は FF 、 1 7 は V_{oc} 、 1 8 は η を示す。

特許出願人 社団法人生産技術振興協会
代理人 弁理士 内田敏彦

図-2

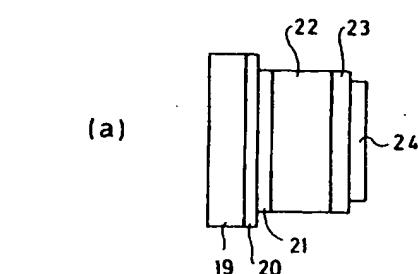


図-1

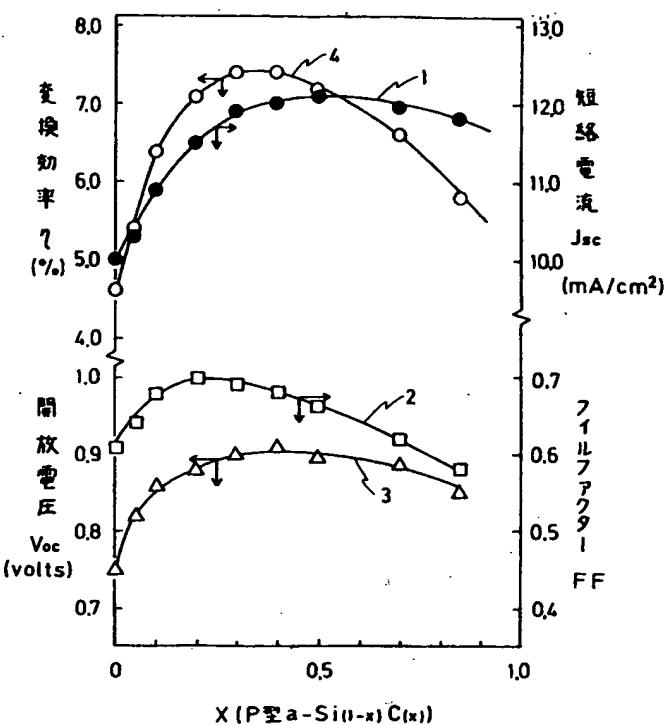
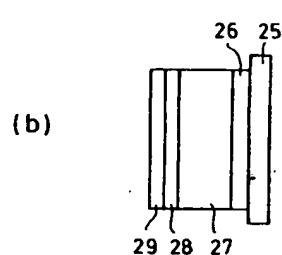


図-3

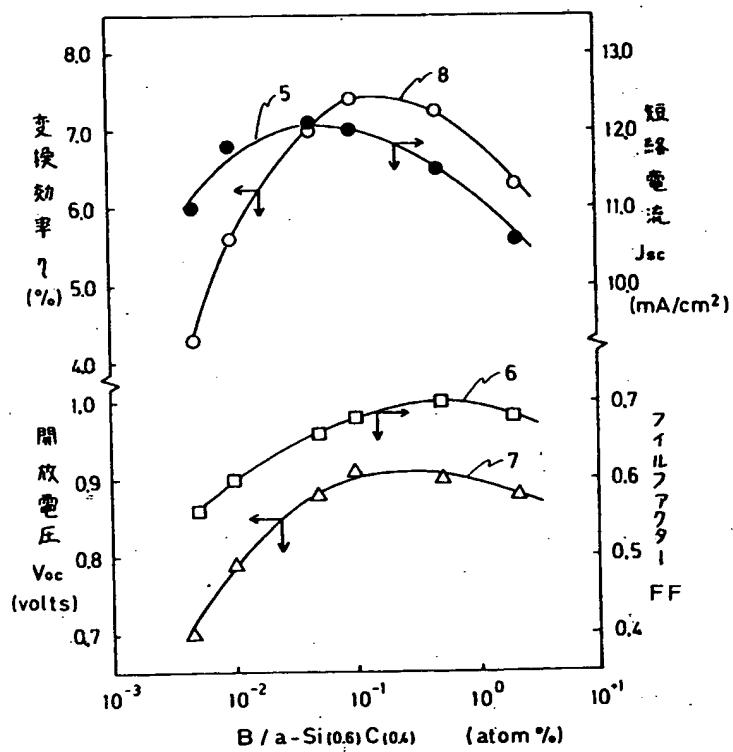


図-4

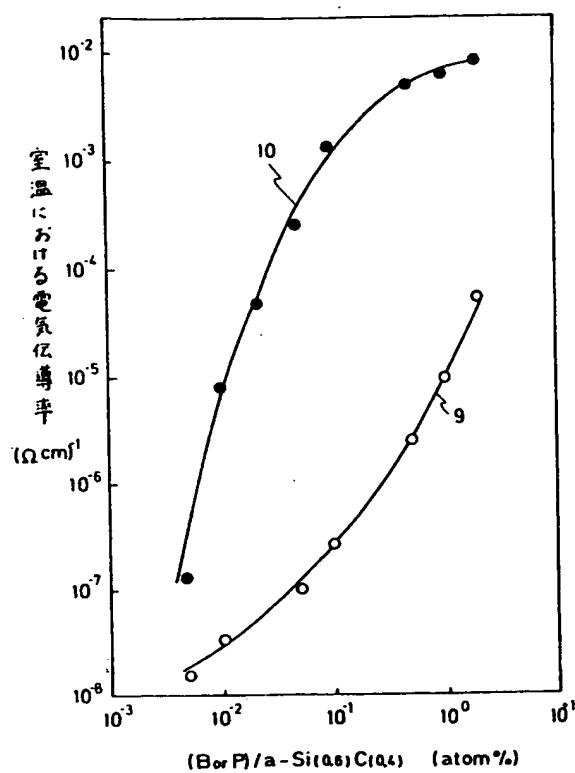


図-5

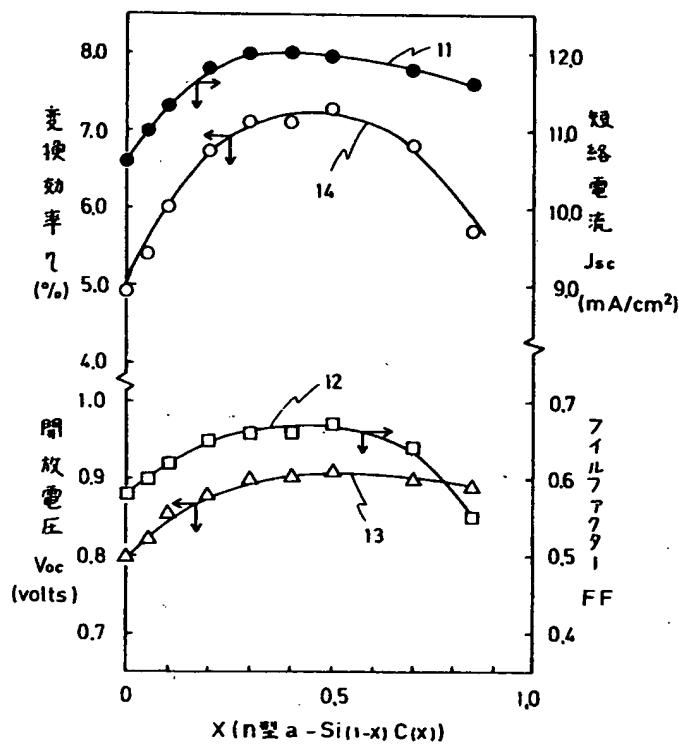


図-6

